

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-290478

(P2000-290478A)

(43) 公開日 平成12年10月17日 (2000. 10. 17)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 8 L 67/00		C 0 8 L 67/00	4 F 0 7 0
C 0 8 J 3/22	CFD	C 0 8 J 3/22	CFD 4 J 0 0 2
C 0 8 L 101/16		C 0 8 L 101/00	
// (C 0 8 L 67/00			
101: 06			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-100614	(71) 出願人	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都港区港南一丁目6番41号
(22) 出願日	平成11年4月7日 (1999. 4. 7)	(72) 発明者	小白井 厚典 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社中央技術研究所内
		(72) 発明者	西田 耕二 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社中央技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステル樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 熱可塑性ポリエステルが本来有する剛性、耐熱性等の優れた特性を保持するために、より少量のゴム成分で衝撃強度の向上を図ることができる樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 熱可塑性ポリエステル樹脂 (A) 100重量部に対して、エポキシ基を有するゴム質重合体 (B) が1~100重量部、粒子径10 $\mu$ m以下のポリテトラフルオロエチレン粒子と有機系重合体とからなるポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体 (C) が、ポリテトラフルオロエチレン成分が0.0001~20重量部となるように配合されたポリエステル樹脂組成物。

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-290478

(43)Date of publication of application : 17.10.2000

---

(51)Int.Cl. C08L 67/00  
C08J 3/22  
C08L101/16  
// (C08L 67/00  
C08L101:06  
C08L 27:18 )

---

(21)Application number : 11-100614

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 07.04.1999

(72)Inventor : KOSHIRAI ATSUNORI  
NISHIDA KOJI

---

## (54) POLYESTER RESIN COMPOSITION

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a resin composition intended to improve an impact strength by a small amount of a rubber component to keep the excellent characteristics such as rigidity and heat resistance originally possessed by a thermoplastic polyester.

**SOLUTION:** This polyester resin composition is obtained by formulating (A) 100 pts.wt. thermoplastic polyester resin, with (B) 1-100 pts.wt. rubber-based polymer having an epoxy group, and (C) a polytetrafluoroethylene-containing mixed powder comprising polytetrafluoroethylene particles having  $\leq 10 \mu\text{m}$  particle diameters and an organic polymer, so that the amount of the polytetrafluoroethylene component may be 0.0001-20 pts.wt.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.08.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性ポリエステル樹脂 (A) 100重量部に対して、エポキシ基を有するゴム質重合体

(B) が1~100重量部、粒子径10 $\mu$ m以下のポリテトラフルオロエチレン粒子と有機系重合体とからなるポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体 (C) が、ポリテトラフルオロエチレン成分が0.0001~20重量部となるように配合されたポリエステル樹脂組成物。

【請求項2】 熱可塑性ポリエステル樹脂 (A) 100重量部に対して、ポキシ基を有するゴム質重合体 (B) 1~100重量部と、粒子径10 $\mu$ m以下のポリテトラフルオロエチレン粒子と有機系重合体とからなるポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体 (C) と熱可塑性樹脂 (D) からなるマスターペレットが、ポリテトラフルオロエチレン成分が0.0001~20重量部となるように配合されたポリエステル樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は強度、剛性等の機械的性質を保持しつつ耐衝撃性を改善したポリエステル樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリブチレンテレフタレートやポリエチレンテレフタレートに代表される熱可塑性ポリエステルは、加工性の容易さ、機械的特性、その他物理的、化学的特性に優れているため自動車部品、電気・電子機器部品、その他精密機器部品の分野に幅広く使用されているが、衝撃強度が低いことからその改善が望まれている。熱可塑性ポリエステルの衝撃強度を改善する方法としては多くの提案があるが、その中でも日本特許第2641113号に記載されているエポキシ基を有するビニル系単量体をグラフトしたシリコン/アクリル複合ゴムを配合する方法等は比較的優れた方法である。

【0003】 しかしながらこの方法では高い衝撃強度を得るために必要な量のゴムを配合する場合、熱可塑性ポリエステルが本来有する剛性、耐熱性等の優れた特性を損なうという欠点があった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、熱可塑性ポリエステルが本来有する剛性、耐熱性等の優れた特性を保持するために、より少量のゴム成分で衝撃強度の向上を図ることができる樹脂組成物を提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するために、鋭意検討した結果、粒子径10 $\mu$ m以下のポリテトラフルオロエチレン粒子と有機系重合体とからなるポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体をエポキシ基を有するゴム質重合体で強化したポリエステル樹脂に添加することにより、少量のゴム成分で衝撃強度が著しく向上

することを見出し本発明に到達した。

【0006】 本発明の要旨は、熱可塑性ポリエステル樹脂 (A) 100重量部に対して、エポキシ基を有するゴム質重合体 (B) が1~100重量部、粒子径10 $\mu$ m以下のポリテトラフルオロエチレン粒子と有機系重合体とからなるポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体 (C) が、ポリテトラフルオロエチレン成分が0.0001~20重量部となるように配合されたポリエステル樹脂組成物にある。

## 【0007】

【発明の実施の形態】 本発明に用いる熱可塑性ポリエステル樹脂 (A) とは、構成成分としてテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、 $\alpha$ ,  $\beta$ -ビス (4-カルボキシフェノキシ) エタン、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、シクロヘキサレンジカルボン酸、ダイマー酸等のジカルボン酸またはそれらのエステル形成誘導体の1種または2種以上と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサジオール、オクタンジオール、デカンジオール、シクロヘキサレンジメタノール、ヒドロキノン、ビスフェノールA、2, 2'-ビス (4'-ヒドロキシエトキシフェニル) プロパン、キシレングリコール、ポリエチレンエーテルグリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、両末端が水酸基である脂肪族ポリエステルオリゴマー等の1種または2種以上から選ばれたグリコール類とから重縮合反応によって得られるポリエステル樹脂であり、ホモポリエステル、コポリエステルの何れにてもよい。コポリエステルの構成するためのモノマー成分としては上記以外に、グリコール酸、ヒドロキシ酸、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシフェニル酢酸、ナフチルグリコール酸のようなヒドロキシカルボン酸、プロピオラクトン、ブチロラクトン、カプロラクトン、バレロラクトンのようなラクトン化合物も使用することができ、また熱可塑性を保持する範囲でトリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、トリメリット酸、トリメシ酸、ピロメリット酸のような多官能性エステル形成成分を使用した分岐または架橋構造を有するポリエステルであってもよい。また、ジプロモテレフタル酸、テトラプロモテレフタル酸、テトラクロロテレフタル酸、1, 4-ジメチロールテトラプロモベンゼン、テトラプロモビスフェノールA、テトラプロモビスフェノールAのエチレンまたはプロピオンオキサイド付加物のような芳香族核にハロゲン化合物を置換基として有し、かつエステル形成性基を有する化合物を用いたハロゲンを有するポリエステルコポリマーも含まれる。また、高融点ハードセグメントと低融点ソフトセグメントのブロック共重合体を構成するポ

リエステル系エラストマーも使用することができる。このポリエステル系エラストマーとして、例えば、アルキレンテレフタレート単位を主体とするハードセグメントと脂肪族ポリエステルもしくはポリエーテルから成るソフトセグメントとのブロック共重合体が挙げられる。これらの熱可塑性ポリエステル樹脂は成分(A)として1種または2種以上を混合して使用することができる。特に好ましい熱可塑性ポリエステル樹脂としては、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレートおよびこれらを主たる繰り返し単位とする共重合体であり、共重合体を形成するモノマー成分としては、特に好ましくはイソフタル酸、ビスフェノールA、2, 2-ビス(β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(β-ヒドロキシエトキシテトラプロモフェニル)プロパン等が挙げられる。

【0008】本発明に用いるエポキシ基を有するゴム質重合体(B)としては、熱可塑性ポリエステル樹脂の衝撃強度向上に有効なものであれば特に制限はなく、エポキシ基を有するコアシェル粒子あるいは、エポキシ基を有するエラストマー等を使用し得る。

【0009】エポキシ基を有するコアシェル粒子とは、ゴム状ポリマーの存在下、エポキシ基含有ビニル系単量体および必要に応じて共重合可能な他のビニル系単量体を重合して得られる共重合体である。

【0010】ここで言うゴム状ポリマーとは室温でゴム状であるポリマーであり、ガラス転移温度-20℃以下のものが好ましい。具体的には、ポリブタジエン、ポリイソプレン、エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合体、エチレン-プロピレン-ジシクロペンタジエン共重合体、エチレン-プロピレン-5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、イソプレン-イソブチレン共重合体などのジエン系共重合体、n-ブチルアクリレートおよびこれらと共重合し得るアクリル酸エステル単量体との共重合体であるアクリレートゴム、ジメチルシロキサン単位を主成分とするシリコンゴム、シリコンとアクリレートとのシリコン/アクリル複合ゴム等を挙げることができる。これらの中でも、シリコン/アクリル複合ゴムが好ましい。これらゴム状ポリマーは、乳化重合、溶液重合、懸濁重合、塊状重合等により製造される。なお、乳化重合により製造する場合におけるゴム状重合体の粒子径およびゲル含有率については特に制限はないが、平均粒子径0.01~1μmおよびゲル含有率0~95%であることが好ましい。

【0011】エポキシ基含有ビニル系単量体としては、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートのグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコール(メタ)アクリレートのグリシジルエーテル、グリシジルイタコネー

トなどを例示することができ、これらの中でもグリシジルメタクリレートの使用がより好ましい。これらは単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。エポキシ基含有ビニル系単量体と共重合可能なビニル系単量体としては、メチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等のメタクリル酸エステル；メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアクリル酸エステル；スチレン、ハロゲン置換スチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族アルケン化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物等を例示でき、これらは単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0012】エポキシ基を有するコアシェル粒子の重合方法としては、公知の乳化重合、溶液重合、懸濁重合、塊状重合またはこれらを組合せた方法が用いられる。

【0013】エポキシ基を有するコアシェル粒子におけるゴム状ポリマーと単量体との構成比には制限はないが、好ましくはゴム状ポリマー15~80重量%、エポキシ基を有するビニル系単量体1~20重量%、共重合可能なビニル系単量体0~85重量%である。ゴム状ポリマーが15重量%未満では得られる樹脂組成物の耐衝撃性が不十分であり、80重量%を超えると成分(A)との親和性が十分でない。また、かかる単量体におけるエポキシ基含有ビニル系単量体と他のビニル系単量体との構成比にも制限はないが、エポキシ基含有ビニル系単量体10~100重量%、特に20~80重量%、他のビニル系単量体90~0重量%、特に80~20重量%が好ましい。これらエポキシ基を有するコアシェル粒子は(B)成分として、1種または2種以上を混合して使用することができる。

【0014】エポキシ基を有するエラストマーとしては、エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル-グリシジルメタクリレート共重合体等の直鎖状共重合体、あるいはこれら直鎖状共重合体を主鎖として、ポリスチレンあるいはポリメタクリル酸メチルを側鎖とするグラフト共重合体等を挙げることができる。

【0015】熱可塑性ポリエステル樹脂(A)に対するエポキシ基を有するゴム質重合体(B)の配合割合は熱可塑性ポリエステル樹脂(A)100重量部に対しエポキシ基を有するゴム質重合体(B)1~100重量部であり、好ましくは5~80重量部である。

【0016】本発明に用いるポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体(C)は粒子径10μm以下のポリテトラフルオロエチレン粒子と有機系重合体とからなり、粉体中でポリテトラフルオロエチレンが10μm以上の凝集体となっていないことが必要である。このようなポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体としては、粒子径0.05~1.0μmのポリテトラフルオロエチレン粒子水性分散液と有機系重合体粒子水性分散液とを混合し

て凝固またはスプレードライにより粉体化して得られるもの、あるいは粒子径0.05~1.0 $\mu$ mのポリテトラフルオロエチレン粒子水性分散液存在下で有機系重合体を構成する単量体を重合した後、凝固またはスプレードライにより粉体化して得られるもの、あるいは粒子径0.05~1.0 $\mu$ mのポリテトラフルオロエチレン粒子水性分散液と有機系重合体粒子水性分散液とを混合した分散液中で、エチレン性不飽和結合を有する単量体を乳化重合した後、凝固またはスプレードライにより粉体化して得られるものが好ましい。本発明に用いるポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体(C)を得るために用いる、粒子径0.05~1.0 $\mu$ mポリテトラフルオロエチレン粒子水性分散液は、含フッ素界面活性剤を用いる乳化重合でテトラフルオロエチレンモノマーを重合させることにより得られる。

【0017】ポリテトラフルオロエチレン粒子の乳化重合の際、ポリテトラフルオロエチレンの特性を損なわない範囲で、共重合成分としてヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、フルオロアルキルエチレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル等の含フッ素オレフィンや、パーフルオロアルキル(メタ)アクリレート等の含フッ素アルキル(メタ)アクリレートを用いることができる。共重合成分の含量は、テトラフルオロエチレンに対して10重量%以下であることが好ましい。

【0018】ポリテトラフルオロエチレン粒子分散液の市販原料としては、旭硝子フロロポリマー社製のフルオンAD-1、AD-936、ダイキン工業社製のポリフロンド-1、D-2、三井デュボンフロロケミカル社製のテフロン30J等を代表例として挙げることもできる。

【0019】本発明に用いるポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体を構成する有機系重合体としては特に制限されるものではないが、分散性の観点から熱可塑性ポリエステル樹脂との親和性が高いものであることが好ましい。

【0020】有機系重合体を生成するための単量体の具体例としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、o-メチルスチレン、t-ブチルスチレン、o-エチルスチレン、p-クロロスチレン、o-クロロスチレン、2,4-ジクロロスチレン、p-メトキシスチレン、o-メトキシスチレン、2,4-ジメチルスチレン等の芳香族ビニル系単量体；アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、メタクリル酸ドデシル、アクリル酸トリデシル、メタクリル酸トリデシル、アクリル酸オクタデシル、メタクリル酸オクタデシル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸シクロヘ

キシル等の(メタ)アクリル酸エステル系単量体；アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のシアン化ビニル系単量体；無水マレイン酸等の $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸；N-フェニルマレイミド、N-メチルマレイミド、N-シクロヒキシルマレイミド等のマレイミド系単量体；グリシジルメタクリレート等のエポキシ基含有単量体；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル系単量体；酢酸ビニル、酪酸ビニル等のカルボン酸ビニル系単量体；エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン系単量体；ブタジエン、イソプレン、ジメチルブタジエン等のジエン系単量体等を挙げることができる。これらの単量体は、単独であるいは2種以上混合して用いることができる。

【0021】これらの単量体の中で熱可塑性ポリエステル樹脂との親和性の観点から好ましいものとして、芳香族ビニル系単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、シアン化ビニル系単量体からなる群より選ばれる1種以上の単量体を30重量%以上含有する単量体を挙げることができる。特に好ましいものとして、スチレン、メチルメタクリレート、アクリロニトリルからなる群より選ばれる1種以上の単量体を30重量%以上含有する単量体を挙げることができる。

【0022】本発明に用いるポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体中に占めるポリテトラフルオロエチレンの含有割合は、0.1~90重量%であることが好ましい。

【0023】本発明に用いるポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体は、その水性分散液を、塩化カルシウム、硫酸マグネシウム等の金属塩を溶解した熱水中に投入し、塩析、凝固した後に乾燥するか、スプレードライにより粉体化することができる。

【0024】通常のポリテトラフルオロエチレンファインパウダーは、粒子分散液の状態から粉体として回収する工程で100 $\mu$ m以上の凝集体となってしまうために熱可塑性樹脂に均一に分散させることが困難であるのに対して、本発明に用いるポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体は、ポリテトラフルオロエチレンが単独で粒子径10 $\mu$ mを超えるドメインを形成していないために熱可塑性樹脂に対する分散性がきわめて優れている。この結果、本発明のポリエステル樹脂組成物は、ポリテトラフルオロエチレンがポリエステル樹脂中で効率よく微細繊維化しており、ゴム質重合体の分散性を高めるため衝撃強度向上効果が発現し、表面性にも優れたものとなる。

【0025】本発明の樹脂組成物は、熱可塑性ポリエステル樹脂(A)100重量部に対して、エポキシ基を有するゴム質重合体(B)が1~100重量部および粒子径10 $\mu$ m以下のポリテトラフルオロエチレン粒子と有機系重合体とからなるポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体(C)が、ポリテトラフルオロエチレン成分が

0.0001~20重量部となるように配合されたものである。0.0001部未満では衝撃強度の改良効果が乏しく、また、20重量部を超えると熔融時の流動性が低下しすぎる場合がある。

【0026】本発明の樹脂組成物には、本来の目的を損なわない範囲で、顔料や染料、ガラス繊維、金属繊維、金属フレーク、炭素繊維などの補強剤や充填剤、2,6-ジブチル-4-メチルフェノール、4,4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)などのフェノール系酸化防止剤、トリス(ミックスド、モノおよびジニルフェニル)ホスファイト、ジフェニル・イソデシルホスファイトなどのフォスファイト系酸化防止剤、ジラウリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネートジアステリアルチオジプロピオネートなどの硫黄系酸化防止剤、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル)などの光安定剤、ヒドロキシルアルキルアミン、スルホン酸塩などの帯電防止剤、エチレンビスステアリアルアミド、金属石鹸などの滑剤、およびテトラブromフェノールA、デカブromフェノールオキサイド、TBAエポキシオリゴマー、TBAポリカーボネートオリゴマー、三酸化アンチモンなどの難燃剤などの各種添加剤を適宜配合することにより、さらに望ましい物性、特性に調節することができる。

【0027】さらに、本発明のポリエステル樹脂組成物は、必要に応じてポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリメチルメタクリレート(PMMA)などのビニル系重合体、塩化ビニル樹脂、ABS樹脂、スチレン系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレンなどポリオレフィン樹脂、およびエチレン/プロピレン共重合体、エチレン/ブテン-1共重合体、エチレン/プロピレン/ジシクロペンタジエン共重合体、エチレン/プロピレン/5-エチリデン-2-ホルネン共重合体、エチレン/プロピレン/1,4-ヘキサジェン共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体、エチレン/アクリル酸ブチル共重合体などオレフィン系ゴムを適宜配合することにより、さらに望ましい物性、特性に調節することができる。

【0028】これら上記した必須成分および所望により任意成分の各成分を所定量配合し、ロール、バンバリーミキサー、単軸押出機、2軸押出機等の通常の混練機で混練して組成物を調製するが、通常はペレット状にするのが好ましい。また、ポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体(C)を高濃度に含むマスターバッチを熱可塑性樹脂で希釈して本発明の組成物としても良い。マスターペレットに用いる熱可塑性樹脂(D)には特に制限がなく、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポ

リエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ABS樹脂等あらゆる熱可塑性樹脂が使用され得る。

【0029】このようにして得られる本発明のポリエステル樹脂組成物は、様々な成型方法において剛性ならびに衝撃強度が高く、ポリテトラフルオロエチレンのマクロな凝集物がなく成型品の表面性も優れている。

【0030】本発明のポリエステル樹脂組成物の加工法としては特に制限はないが、射出成形、カレンダー成形、ブロー成形、押し出し成形、熱成形、発泡成形、溶融紡糸などを挙げることができる。

【0031】本発明のポリエステル樹脂組成物を用いて得られる有用な成形体としては特に制限はないが、射出成型品、シート、フィルム、中空成形体、パイプ、角棒、異形品、熱成形体、発泡体、繊維などを挙げることができる。

【0032】以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0033】

【実施例】各記載中「部」は重量部を、「%」は重量%を示し、諸物性の測定は下記の方法による。

【0034】(1)固形分濃度：粒子分散液を170℃で30分乾燥して求めた。

【0035】(2)粒子径分布、重量平均粒子径：粒子分散液を水で希釈したものを試料液として、動的光散乱法(大塚電子(株)製ELS800、温度25℃、散乱角90度)により測定した。

【0036】(3)ゼータ電位：粒子分散液を0.01mol/lのNaCl水溶液で希釈したものを試料液として、電気泳動法(大塚電子(株)製ELS800、温度25℃、散乱角10度)により測定した。

【0037】(4)アイゾット衝撃強度：射出成形により得た試験片を用い、ASTM D256に従い、厚み3.2mm、ノッチ付きで23℃において測定した。

【0038】(5)熱変形温度：ASTM D648の方法で、18.6kg/cm<sup>2</sup>の荷重で測定した。

【0039】(6)外観：射出成形試験片の表面外観を目視にて観察し、下記の基準にて判定した。

【0040】

○：表面にブツなし

×：表面にブツあり

なお、熱可塑性ポリエステル樹脂(A-1、2)、エポキシ基を有するゴム質重合体(B-2)、および参考例に示す物質は市販品を使用した。

【0041】熱可塑性ポリエステル樹脂(A-1)：ポリブチレンテレフタレート樹脂(三菱レイヨン製タフペットPBT、N1000)

熱可塑性ポリエステル樹脂(A-2)：ポリエチレンテレフタレート樹脂(三菱レイヨン製ダイヤナイト、PA210)

エポキシ基を有するゴム質重合体 (B-2) : エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体 (住友化学製ボンドファーストE)

参考例1<エポキシ基を有するゴム質重合体 (B-1) の製造>

γ-メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン0.5部およびオクタメチルシクロテトラシロキサン99.5部を混合し、シロキサン混合物100部を得た。これにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1部を溶解した蒸留水300部を添加し、ホモミキサーにて10000rpmで2分間攪拌した後、ホモジナイザーに30MPaの圧力で2回通し、安定な予備混合オルガノシロキサンラテックスを得た。一方、コンデンサーおよび攪拌翼を備えたセパラブルフラスコにドデシルベンゼンスルホン酸10部と蒸留水90部とを仕込み、10%のドデシルベンゼンスルホン酸水溶液を調製した。この水溶液を85℃に加熱した状態で、予備混合オルガノシロキサンラテックスを2時間かけて滴下し、滴下終了後3時間温度を維持した後に冷却した。次いでこの反応物を室温で12時間保持した後、水酸化ナトリウム水溶液で中和した。

【0042】このようにして得られたラテックスL-1を170℃で30分間乾燥して固形分を求めたところ、18.1%であった。また、ラテックスの数平均粒子径は32nmであった。

【0043】シリコンラテックスL-1を55.2部採取し、攪拌機を備えたセパラブルフラスコの中に入れ、蒸留水を144.8部を加え、窒素置換をした後50℃に昇温し、n-ブチルアクリレート74.8部、アリルメタクリレート0.2部およびtert-ブチルヒドロパーオキサイド0.3部の混合液を添加した。次いで硫酸第一鉄0.001部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.003部、ロンガリット0.2部および蒸留水10部の混合液を加えラジカル重合を開始して、その後内温70℃で2時間保持してシリコン/アクリル複合ゴムラテックスを得た。

【0044】この複合ゴムラテックスにメチルメタクリレート10部とtert-ブチルヒドロパーオキサイド0.05部の混合液を15分間で滴下し、内温60℃で1時間保持した後、グリシジルメタクリレート5部とtert-ブチルヒドロパーオキサイド0.025部の混合液を8分間で滴下し、内温60℃で2時間保持して複合ゴムへのグラフト重合を完了し、エポキシ基含有コアシェル粒子 (B-1) のラテックスを得た。B-1ラテックスの数平均粒子径は71nmであった。

【0045】B-1ラテックスを40℃で濃度5%の塩化カルシウム水溶液中に、ラテックスと水溶液の重量比率が1:2となるように添加し、その後、90℃まで昇温して凝固し、水により洗浄を繰り返した後固形分を分離し、80℃で24時間乾燥し、B-1の乾粉を得た。

【0046】参考例2<ポリテトラフルオロエチレン含有粉体 (C-1) の製造>

攪拌翼、コンデンサー、熱電対、窒素導入口を備えたセパラブルフラスコに蒸留水190部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1.5部、スチレン100部、クメンヒドロパーオキサイド0.5部を仕込み、窒素気流下に40℃に昇温した。次いで、硫酸鉄(II)0.001部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム0.003部、ロンガリット塩0.24部、蒸留水10部の混合液を加えラジカル重合を開始させた。発熱が終了した後、系内の温度を40℃で1時間保持して重合を完了させ、スチレン重合体粒子分散液 (以下P-1と称する) を得た。

【0047】P-1の固形分濃度は33.3%で、粒子径分布は単一のピークを示し、重量平均粒子径は96nm、表面電位は-3.2mVであった。

【0048】一方、ポリテトラフルオロエチレン系粒子分散液として旭硝子フロロポリマーズ社製フルオンAD936を用いた。AD936の固形分濃度は63.0%であり、ポリテトラフルオロエチレン100部に対して5部のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルを含むものである。AD936の粒子径分布は単一のピークを示し、重量平均粒子径は290nm、表面電位は-2.0mVであった。

【0049】833部のAD936に蒸留水1167部を添加し、固形分濃度26.2%のポリテトラフルオロエチレン粒子分散液F-1を得た。F-1は25%のポリテトラフルオロエチレン粒子と1.2%のポリオキシエチレンニルフェニルエーテルを含むものである。

【0050】160部のF-1 (ポリテトラフルオロエチレン40部) と181.8部のP-1 (ポリスチレン60部) とを攪拌翼、コンデンサー、熱電対、窒素導入口を備えたセパラブルフラスコに仕込み、窒素気流下に室温で1時間攪拌した。その後系内を80℃に昇温し、1時間保持した。一連の操作を通じて固形物の分離は見られず、均一な粒子分散液を得た。粒子分散液の固形分濃度は29.3%、粒子径分布は比較的にブロードで重量平均粒子径は168nmであった。

【0051】この粒子分散液341.8部を塩化カルシウム5部を含む85℃の熱水700部に投入し、固形物を分離させ、濾過、乾燥してポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体 (C-1) 98部を得た。

【0052】C-1を250℃でプレス成形機により短冊状に賦形した後、ミクロトームで超薄切片としたものを無染色のまま透過型電子顕微鏡で観察した。ポリテトラフルオロエチレンは暗部として観察されるが、10μmを超える凝集体は観察されなかった。

【0053】参考例3<ポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体 (C-2) の製造>

攪拌翼、コンデンサー、熱電対、窒素導入口、滴下ロー

トを備えたセパラブルフラスコに参考例2で使用したF-1を160部(ポリテトラフルオロエチレン40部)、ドデシルベンゼンスルホン酸1.0部、蒸留水70部を仕込み、窒素気流下に80℃に昇温した。次いで、硫酸鉄(II)0.001部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム0.003部、ロンガリット塩0.24部、蒸留水10部の混合液を加えた後、アクリルニトリル18部、スチレン42部、ターシャリーブチルペルオキシド0.3部の混合液を滴下ロートより90分間で滴下し、ラジカル重合を進行させ、滴下終了後、内温を80℃で1時間保持した。一連の操作を通じて固形物の分離は見られず、均一な粒子分散液を得た。粒子分散液の固形分濃度は33.2%、粒子径分布は比較的ブロードで重量平均粒子径は249nmであった。

【0054】この粒子分散液301.5部を塩化カルシウム5部を含む85℃の熱水700重量部に投入し、固形物を分離させ、濾過、乾燥してポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体(C-2)97部を得た。

【0055】C-2を250℃でプレス成形機により短冊状に賦形した後、ミクロトームで超薄切片としたものを無染色のまま透過型電子顕微鏡で観察した。ポリテトラフルオロエチレンは暗部として観察されるが、10μmを超える凝集体は観察されなかった。

【0056】参考例4<ポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体(C-3)の製造>

ドデシルメタクリレート70部とメチルメタクリレート30部の混合液に2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.1部を溶解させた。これにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2.0部と蒸留水300部の混合液を添加し、ホモミキサーにて10000rpmで4分間攪拌した後、ホモジナイザーに30MPaの圧力で2回通し、安定なドデシルメタクリレート/メチルメタクリレート予備分散液を得た。これを、攪拌翼、コンデンサー、熱電対、窒素導入口を備えたセパラブルフラスコに仕込み、窒素気流下で内温を80℃に昇温して3時間攪拌してラジカル重合させ、ドデシルメタクリレート/メチルメタクリレート共重合体粒子分散液(以下P-2と称する)を得た。

【0057】P-2の固形分濃度は25.1%で、粒子径分布は単一のピークを示し、重量平均粒子径は190nm、表面電位は-39mVであった。

【0058】参考例2で用いたF-1を80部(ポリテトラフルオロエチレン20部)と239.0部のP-2(ドデシルメタクリレート/メチルメタクリレート共重合体60部)とを攪拌翼、コンデンサー、熱電対、窒素導入口、滴下ロートを備えたセパラブルフラスコに仕込み窒素気流下に室温で1時間攪拌した。その後系内を80℃に昇温し、硫酸鉄(II)0.001部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム0.003部、ロンガリット

塩0.24部、蒸留水10部の混合液を加えた後、メチルメタクリレート20部、ターシャリーブチルペルオキシド0.1部の混合液を30分かけて滴下し、滴下終了後内温を80℃で1時間保持してラジカル重合を完了させた。一連の操作を通じて固形物の分離は見られず、均一な粒子分散液を得た。粒子分散液の固形分濃度は28.6%で、粒子径分布は比較的ブロードで重量平均粒子径は220nmであった。

【0059】この粒子分散液349.7部を塩化カルシウム5部を含む75℃の熱水600部に投入し、固形物を分離させ、濾過、乾燥してポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体(C-3)98部を得た。

【0060】乾燥したC-3を220℃でプレス成形機により短冊状に賦形した後、ミクロトームで超薄切片としたものを無染色のまま透過型電子顕微鏡で観察した。ポリテトラフルオロエチレンは暗部として観察されるが、10μmを超える凝集体は観察されなかった。

【0061】参考例5<ポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体のマスターペレット(M-1)の製造>

ポリスチレン[日本ポリスチレン製G340]80部に対して参考例2で得たテトラフルオロエチレン含有混合粉体C-1を20部配合してハンドブレンドした後、二軸押出機(WERNER&PFLEIDERER社製ZSK30)を用いて、バレル温度240℃、スクリュウ回転速度200rpmにて熔融混練しペレット状に賦形し、ポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体のマスターペレット(以下M-1と称する)を得た。

【0062】実施例1~8、比較例1~7

熱可塑性ポリエステル樹脂(A-1、2)、エポキシ基を有するゴム質重合体(B-1、2)、およびテトラフルオロエチレン含有混合粉体(C-1~3)またはマスターペレット(M-1)を表1に示す割合で配合し、二軸押出機(WERNER&PFLEIDERER社製ZSK30)によりスクリュウ回転速度200rpmにて押し出し、ペレットを調整した。次に射出成形機で各種物性測定用試験片を作製し、衝撃強度、熱変形温度、外観を評価した。結果を表1に示す。

【0063】比較のためにポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体を添加せずに押し出したもの(、ポリテトラフルオロエチレンファインパウダー(旭ICI社製CD123)を添加したもの(を同様に評価した。結果を表1に示す。

【0064】押出機および射出成形機のシリンダー温度は、PBTの場合は240℃、PETの場合は280℃とし、金型温度はPBTの場合は80℃、PETの場合は120℃とした。

【0065】

【表1】



	樹脂組成(部)									衝撃強度 (J/m)	HDT (℃)	外 観
	A-1	A-2	B-1	B-2	C-1	C-2	C-3	M-1	CD123			
実施例 1	100		10		1					1010	56	○
2	100		20		1					1070	53	○
3	100		10			1				1010	56	○
4	100		10				2			1020	55	○
5	100		10					5		1020	55	○
6	100			10	1					910	55	○
7		100	10		1					560	76	○
8		100	20		1					660	71	○
比較例 1	100		10							1600	54	○
2	100		10						1	1500	54	×
3	100		20							6400	52	○
4	100		20						1	6200	52	×
5	100			10						1400	53	○
6		100	10							80	75	○
7		100	20							540	69	○

## 【0066】

【発明の効果】本発明のポリエステル樹脂組成物は、少量のゴム添加で高い衝撃強度を示し、得られる成形品の\*

\*表面性にも優れ、自動車、電気部品、雑貨等の用途に用いることができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. 7

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C O 8 L 27:18)

Fターム(参考) 4F070 AA47 AA74 AC73 AC79 AC87  
AC92 AD04 AD06 AE22 FB04  
4J002 BB004 BD153 BN154 CD172  
CD182 CF034 CF051 CF091  
CF111 CF171 CG004 CL004  
CP162 FB083